

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096107

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/10
// C08F 14/18

(21)Application number : 2001-296067

(71)Applicant : OKAHATA SHIGEO
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : OKAHATA SHIGEO
MORI TOSHIAKI
TSUCHIYA HIROSATO

(54) METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorine-containing polymer, wherein a medium is used that is low in cost and environmentally favorable, and the fluorine-containing polymer produced is easily separated.

SOLUTION: Monomers including a fluorine-containing monomer (tetrafluoroethylene, for example) having a polymerizable double bond are polymerized to form a fluorine-containing polymer under the condition where fluoroform is in the supercritical state in a medium comprising the fluoroform and water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-96107
(P2003-96107A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 2/10		C 0 8 F 2/10	4 J 0 1 1
// C 0 8 F 14/18		14/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-296067(P2001-296067)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年5月7日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 第50巻
第2号」に発表

(71) 出願人 500117624

阿畑 恵雄

神奈川県川崎市麻生区虹ヶ丘1-2-11

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 阿畑 恵雄

神奈川県川崎市麻生区虹ヶ丘1-2-11

(74) 代理人 100103584

弁理士 角田 衛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価でかつ環境的に好ましい媒体を使用し、生成含フッ素ポリマーの分離が容易な含フッ素ポリマーの製造方法の提供。

【解決手段】 フロロホルム及び水を含有する媒体中、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に、重合性二重結合を有する含フッ素モノマー（例えば、テトラフルオロエチレン）を含有するモノマーを重合させる含フッ素ポリマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】開始剤を使用し、フロロホルム及び水を含有する媒体中で、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に、重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを含有するモノマーを重合させることを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項2】前記含フッ素モノマーが、テトラフルオロエチレンである請求項1に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項3】前記開始剤が水溶性開始剤である請求項1又は2に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フロロホルム及び水の存在下に含フッ素ポリマーを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】超臨界の二酸化炭素を使用する不均一系重合が提案されている。二酸化炭素は、安価で安全であり、しかも環境に与える影響が少ないために、重合用溶媒として好ましい。デンシモンらの米国特許第5,312,882号には、二酸化炭素中で水に不溶性のポリマーを合成するための不均一系重合法が記載されている。この不均一系反応混合物は、二酸化炭素、モノマー及び界面活性剤を含むが、水又は水に富む相を含まない。

【0003】また、炭化水素系モノマー及び含フッ素モノマーの重合時の重合媒体として二酸化炭素が使用される。例えば、フクイら(Fukui et al.)の米国特許第3,522,228号には、二酸化炭素中で炭化水素系重合開始剤を用いたビニルモノマーの重合方法が記載されている。スロカムら(Slocum et al.)の米国特許第4,861,845号には、ガス状の二酸化炭素で希釈したテトラフルオロエチレンとその他の含フッ素モノマーの気相重合方法が開示されている。北カロライナ大学のデンシモンのWO93/20116号には、二酸化炭素を含有する溶剤中で含フッ素モノマーを可溶化して重合する含フッ素ポリマーの製造方法が開示されている。この例では、フルオロアクリレート、フルオロオレフィン、フルオロスチレン、フルオロビニルエーテル、フルオロアルキレンオキシドよりなる群から選ばれる含フッ素モノマーが使用される。

【0004】以上の例では、いずれも超臨界状態の二酸化炭素が使用されるが、超臨界状態のフロロホルムを使用した例はない。

【0005】WO00/47641号には、フロロカーボンの超臨界状態での含フッ素ポリマーの重合方法が開示されている。しかしながら、超臨界状態のフロロカーボンと水が共存する媒体については、記載も示唆もない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価でかつ環境的に好ましい媒体を使用し、生成ポリマーが比較的容易に分離可能な、含フッ素ポリマーの製造方法を提供することである。すなわち、本発明の目的は、フロロホルム及び水を含有する媒体中、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に、重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを含有するモノマーを重合させることを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、開始剤を使用し、フロロホルム及び水を含有する媒体中、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に、重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを含有するモノマーを重合させることを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法を提供する。

【0008】

【発明の詳細な説明】本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、フロロホルム及び水を含有する媒体中、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に実施される。フロロホルムを超臨界状態とすることにより、生成する含フッ素ポリマーの分散状態が良好になる。

【0009】一般に、気体は圧力をかけると液体になるが、該気体特有の臨界温度以上では圧力をかけても液化せず、液体と気体の中間の性質を持つ超臨界状態になる。超臨界状態では、液体のように多くの物質を溶解でき、気体のように高い流動性を示す。フロロホルムを超臨界状態とする条件としては、臨界温度が約26℃で、圧力が約4.85MPa以上である。

【0010】本発明において、媒体のフロロホルムと水との混合比を変えることで、製造される含フッ素ポリマーの重合度を制御できる。媒体中のフロロホルム/水の混合比は、1/99～99/1の質量比が好ましい。より好ましくは、10/90～90/10であり、最も好ましくは30/70～70/30である。

【0011】本発明における含フッ素モノマーは、重合性二重結合を有する含フッ素モノマーである。含フッ素モノマーとしては、重合性二重結合に直接結合した、1つ以上の、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、又はペルフルオロアルコキシ基を有するモノマーが好ましい。

【0012】具体例としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等のフルオロオレフィン、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)等のペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 等の官能基を

有するペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ペルフルオロ（2，2-ジメチルジオキソール）等の脂肪族環状構造を有する含フッ素モノマー、プロモトリフルオロエチレン等の硬化部位を有する含フッ素モノマー、炭素数1～6個のペルフルオロアルキル基を有する（ペルフルオロアルキル）エチレン等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。含フッ素モノマーは気体状でも液体状でもよい。

【0013】含フッ素モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン又はペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）が好ましく、テトラフルオロエチレンがより好ましい。テトラフルオロエチレンは、重合性が良好であり、生成するポリマーの工業的に広い応用範囲を有する。

【0014】本発明におけるモノマーには、含フッ素モノマー以外のモノマーを含有することも好ましい。含フッ素モノマー以外のモノマーとしては、含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーが好ましく、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマーがより好ましい。

【0015】含フッ素モノマー以外のモノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、塩化ビニル等のオレフィン系モノマー、酢酸ビニル等の有機酸ビニル系モノマー、アルキルメタクリレート、メタクリル酸、アルキルアクリレート、アクリル酸、アクリルアミド等の（メタ）アクリル系モノマー、スチレン、tert-ブチルスチレン等のスチレン系モノマー、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、アクリロニトリル、無水マレイン酸等が挙げられる。

【0016】本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、開始剤を使用する。好ましくは、水溶性開始剤を使用する。水溶性開始剤を使用すると、開始剤残渣が重合後に水相に溶け込み、生成ポリマー中に不純物として残存しにくい。

【0017】水溶性開始剤としては、過酸化水素、過硫酸イオン、過マンガン酸カリウム、過酸化ジコハク酸等の無機過酸化物、アルカリ金属過硫酸塩と重硫酸塩、過硫酸アンモニウム、硫酸第一鉄、硝酸銀、硫酸銅又はそれらの組み合わせからなるレドックス開始剤等が挙げられる。

【0018】開始剤の使用量は、モノマーの100質量部に対し、0.00001～3.0質量部が好ましく、0.0001～1.0質量部がより好ましい。

【0019】本発明における媒体には、水溶性添加物を添加することができる。水溶性添加物としては、界面活性剤、安定剤、酸、塩基、塩、pH緩衝剤、アルコール等が挙げられる。

【0020】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤、高分子界面活性剤等が挙げられる。

【0021】アニオン界面活性剤としては、ペルフルオロオクタン酸及びその塩（ナトリウムとアンモニウム塩を含む）等が挙げられる。

【0022】カチオン界面活性剤としては、ステアリルトリメチルアンモニウムハライド、ラウリルステアリルトリメチルアンモニウムハライド（クロライド、ブロマイドを含む）等が好ましい。

【0023】非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドラウリルエーテル、ポリエチレンオキサイドオクチルフェニルエーテル等が好ましい。

【0024】両性イオン界面活性剤としては、ジメチルラウリルベタイン等が好ましい。

【0025】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤がより好ましく、ペルフルオロオクタン酸及びその塩が最も好ましい。

【0026】安定剤としては、高分子安定剤が好ましく、具体例としては、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシプロピルセルロース、スチレンスルホン酸ナトリウム、ポリ（エチレンオキサイド）、ポリ（アクリル酸）ナトリウム塩が挙げられる。

【0027】本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、上記以外の添加剤として、得られる含フッ素ポリマーの物理的又は化学的性質を制御する機能をもつ、連鎖移動剤等の添加剤を含有してもよい。

【0028】連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン等のルカプタン、ブチル硫化物等の硫化物、ヨウ化アルキル、ヨウ化ペルフルオロアルキル、臭化アルキル、臭化ペルフルオロアルキル、四塩化炭素、クロロフォルム等のハロゲン化炭化水素、エタン、メチルシクロヘキサン等のアルカンが挙げられる。

【0029】本発明において、開始剤からのラジカルの発生を促進する化合物を含有させることができる。通常、該化合物を含有すると、含有しない場合より低温で重合を生起できる。該化合物としては、レドックス系を形成する亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、ヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウムなどの還元剤、二酸化硫黄、紫外線等が挙げられる。

【0030】本発明の含フッ素ポリマーの製造方法において、モノマーの重合は、フロロホルムが超臨界状態となる条件下に実施される。特に、温度が30℃～200℃で、圧力が10MPa～60MPaであることが好ましく、温度が60℃～150℃で、圧力が10MPa～30MPaであることがより好ましい。

【0031】本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、高圧反応容器又は管状反応容器中で実施し、バッチで又は連続的にモノマーを重合することが好ましい。反応容

器には、所望の温度に加熱するための電熱炉のような加熱手段、開始剤、媒体、モノマー等（以下、反応混合物という。）を十分に混合するための、カイ型攪拌器、羽根車攪拌器、又は多段式衝撃向流攪拌器、羽根式等の攪拌器からなる混合手段、重合熱を除去するための冷却装置等を装着することが好ましい。

【0032】本発明における重合手順としては、以下が例示される。

【0033】モノマーと開始剤を圧力容器に入れ、そこにフロロホルムと水相を加え、ついで、反応容器を密閉し、反応混合物を所定の重合温度と圧力に導く手順。

【0034】反応混合物の一部だけを圧力容器に入れ、所定の重合温度と圧力に加熱し、重合速度に応じた速度で残りの反応混合物をポンプで供給する手順。

【0035】フロロホルムの全量の入った圧力容器に、モノマーの一部を最初に入れ、重合の進行速度でモノマーを開始剤と共に圧力容器にポンプで供給する手順。

【0036】重合終了後、含フッ素ポリマーをフロロホルムと水を含む反応混合物から分離するためには種々の手段が使用できる。例えば、単にフロロホルムを大気中に発散させることにより、反応混合物から含フッ素ポリマーを分離し、その後、含フッ素ポリマーをろ過等の物理的手段により単離することも好ましい。

【0037】本発明の製造方法で製造した含フッ素ポリマーは、従来の含フッ素ポリマーが使用される用途に適用され、特に、ワイヤーコーティング、ガasket、シール、容器ライニング、ホース、エラストマー、バルブ、ボトル、フィルム、繊維、保護コーティング等の用途に好ましく使用される。

【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0039】【例1】スターラチップ式攪拌器を備えた13.5mLのステンレス鋼製反応容器に17.8mgの過硫酸アンモニウム、9.45mLの水を加える。反応*

* 容器を脱気した後、液体窒素で十分冷却し、その中にテトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）の0.80gを吹き込んだ。続いてフルオロホルムをゆっくり添加しつつ40℃まで徐々に温度を上げ、40℃での内圧が10.1MPaとなったときフロロホルムの圧入を停止した。ついで、内温を80℃に昇温し攪拌を開始した。80℃で18時間攪拌を継続した後、反応容器の圧力を開放し、反応容器を開いて内容物を回収した。水相をろ別し、乾燥させたところ、0.13gの含フッ素ポリマーを得た。含フッ素ポリマーの収率は16%であった。DSCの結晶化熱量から推算した含フッ素ポリマーの分子量は約 2.1×10^4 であった。

【0040】【例2】フロロホルムの圧入の停止を40℃で17.2MPaである以外は例1と同様にして重合を実施し、0.16gの含フッ素ポリマーを得た。含フッ素ポリマーの収率は20%であった。DSCの結晶化熱量から推算した含フッ素ポリマーの分子量は約 2.2×10^4 であった。

【0041】【例3】フロロホルムの圧入の停止を40℃で25.3MPaである以外は例1と同様にして重合を実施し、0.21gの含フッ素ポリマーが得られた。含フッ素ポリマーの収率は27%であった。DSCの結晶化熱量から推算した含フッ素ポリマーの分子量は約 3.1×10^4 であった。

【0042】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、高価で環境に好ましくない溶剤を使用することなく含フッ素ポリマーを製造できる。超臨界状態のフロロホルムは多種のモノマーを溶解できるので、種々の含フッ素ポリマーが製造できるうえ、その分子量分布も狭い。また、重合媒体としてフロロホルムと水とを使用するので、重合反応制御又は生成含フッ素ポリマーの構造及び物性制御のために種々の添加剤を含有できる。さらに、得られる含フッ素ポリマーの分離が容易である。また、本発明の重合方法は、従来の重合装置での工業的実施が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 森 俊明
神奈川県横浜市緑区長津田4259 東京工業
大学内

(72)発明者 土屋 裕里
神奈川県横浜市緑区長津田4259 東京工業
大学内

Fターム(参考) 4J011 AA01 AA09 AB02 AC06 HA08
HB02 HB04 NA34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.